

kr20000017635/pn

L3 ANSWER 1 OF 2 CAPLUS COPYRIGHT 2009 ACS on STN

ACCESSION NUMBER: 2000:363826 CAPLUS  
DOCUMENT NUMBER: 133:7067  
ENTRY DATE: Entered STN: 01 Jun 2000  
TITLE: Non-aqueous electrolytic lithium secondary battery  
and  
its manufacture  
INVENTOR(S): Takami, Norio; Hasebe, Hiroyuki; Ohsaki, Takahisa;  
Kanda, Motoki  
PATENT ASSIGNEE(S): Toshiba Corp., Japan  
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DOCUMENT TYPE: Patent  
LANGUAGE: Japanese  
INT. PATENT CLASSIF.:  
MAIN: H01M010-40  
SECONDARY: H01M004-58  
CLASSIFICATION: 52-2 (Electrochemical, Radiational, and Thermal  
Energy  
Technology)  
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 2  
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 2000149997	A	20000530	JP 1998-361021	19981218
JP 3471238	B2	20031202		
TW 431001	B	20010421	TW 1999-88113473	19990806
KR 2000017635	A	20000325	KR 1999-36230	19990830
<--				
CN 1246736	A	20000308	CN 1999-118335	19990831
CN 1132261	C	20031224		
JP 2003282148	A	20031003	JP 2003-77949	20030320
JP 3980505	B2	20070926		
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1998-245909	A 19980831
			JP 1998-262891	A 19980917
			JP 1998-361021	A3 19981218
			JP 1998-372385	A 19981228

PATENT CLASSIFICATION CODES:

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000149997	ICM	H01M010-40
	ICS	H01M004-58
	IPCI	H01M0010-40 [ICM,7]; H01M0010-36 [ICM,7,C*]; H01M0004-58 [ICS,7]
	IPCR	H01M0004-58 [I,C*]; H01M0004-58 [I,A]; C01B0031-00 [I,C*]; C01B0031-02 [I,A]; H01M0010-36 [I,C*]; H01M0010-40 [I,A]
TW 431001	IPCI	H01M0010-34 [ICM,7]; H01M0010-40 [ICS,7]; H01M0010-36 [ICS,7,C*]
	IPCR	H01M0010-36 [I,C*]; H01M0010-40 [I,A]; H01M0010-34 [I,C*]; H01M0010-34 [I,A]; H01M0010-36 [I,A]
KR 2000017635	IPCI	H01M0010-40 [ICM,7]; H01M0010-36 [ICM,7,C*]
	IPCR	H01M0010-34 [I,C*]; H01M0010-34 [I,A]; H01M0010-36 [I,C*]; H01M0010-36 [I,A]; H01M0010-40 [I,A]
CN 1246736	IPCI	H01M0010-34 [ICM,7]; H01M0010-36 [ICS,7]; H01M0010-40 [ICS,7]
	IPCR	H01M0010-36 [I,C*]; H01M0010-40 [I,A]; H01M0010-34

JP 2003282148 IPCI [I,C\*]; H01M0010-34 [I,A]; H01M0010-36 [I,A]  
H01M0010-40 [I,A]; H01M0010-36 [I,C\*]; H01M0002-02  
[I,A]; H01M0002-16 [I,A]; H01M0004-02 [I,A];  
H01M0004-40 [I,A]; H01M0004-58 [I,A]; H01M0004-74  
[I,A]; H01M0004-72 [I,C\*]  
IPCR H01M0002-02 [I,C\*]; H01M0002-02 [I,A]; H01M0002-16  
[I,C\*]; H01M0002-16 [I,A]; H01M0004-02 [I,C\*];  
H01M0004-02 [I,A]; H01M0004-40 [I,C\*]; H01M0004-40  
[I,A]; H01M0004-58 [I,C\*]; H01M0004-58 [I,A];  
H01M0004-72 [I,C\*]; H01M0004-74 [I,A]; H01M0010-36  
[I,C\*]; H01M0010-40 [I,A]

ABSTRACT:


This non-aq. electrolytic secondary battery comprises an electrode unit constituted of cathode, a separator, and an anode and a non-aq. electrolytic soln.: and a porous adhesive layer is put at least between the anode and the separator and between the cathode and the separator and .gtoreq.1 end of the separator is extended further than the anode and the cathode. Manuf. of the non-aq. electrolytic secondary battery includes processes of producing the electrode unit, impregnating the electrode unit with a soln. contg. 0.1-2.5 wt.% of polymer having adhesive properties, drying the resultant electrode unit by vacuum dry, and impregnating the obtained electrode unit with a non-aq. electrolytic soln. Owing to the defined structure, the battery can be made thin while having a high capacity, a high current discharge capability, and a low temp. discharge property.

(19) 대한민국특허청 (KR)  
(12) 등록특허공보 (B1)

(51) 。 Int. Cl. 6  
H01M 10/40

(45) 공고일자 2003년01월10일  
(11) 등록번호 10-0367751  
(24) 등록일자 2002년12월27일

(21) 출원번호 10-1999-0036230  
(22) 출원일자 1999년08월30일

(65) 공개번호   
(43) 공개일자 2000년03월25일

(30) 우선권주장 10-245909 1998년08월31일 일본 (JP)  
10-262891 1998년09월17일 일본 (JP)  
10-372385 1998년12월28일 일본 (JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도시바  
일본국 도쿄도 미나토구 시바우라 1쵸메 1방 1고

(72) 발명자 다카미노리오  
일본가나가와켄가와사키시사이와이쿠호리카와초72반치가부시끼가이샤도시바호리카와초  
공장내  
하세베히로유키  
일본가나가와켄가와사키시사이와이쿠호리카와초72반치가부시끼가이샤도시바호리카와초  
공장내  
오사키다카히사  
일본가나가와켄가와사키시사이와이쿠호리카와초72반치가부시끼가이샤도시바호리카와초  
공장내  
간다모토야  
일본가나가와켄가와사키시사이와이쿠호리카와초72반치가부시끼가이샤도시바호리카와초  
공장내

(74) 대리인 김명신  
김원오

심사관 : 이금옥

(54) 비수전해액 이차전지 및 그 제조방법

요약

본 발명은 비수전해액 이차전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 전극군에 비수전해액이 용액·액상 상태로 함침되어 있는 비수전해액 이차전지에 있어서, 박형화를 도모하는 것이 가능하고 용량, 대전류 특성 및 사이클 성능이 향상된 비수전해액 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 하며, 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터를

구비하는 전극군 및 비수전해액을 구비하고, 적어도 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터의 공극에는 동일 조성의 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되며, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터는 접착되어 있는 것을 특징으로 한다.

## 대표도

### 도 1

#### 명세서

#### 도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 비수전해액 이차전지의 한 예를 도시한 단면도,

도 2는 도 1의 A부를 도시한 확대단면도,

도 3은 도 1의 비수전해액 이차전지의 전극군에서의 양극층, 세퍼레이터 및 음극층의 경계부근을 도시한 모식도,

도 4는 1조의 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨져 이루어지는 구조를 갖는 비수전해액 이차전지를 도시한 사시도 및

도 5는 1조의 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감겨지거나 또는 접혀 구부러져 이루어지는 구조를 갖는 비수전해액 이차전지를 도시한 사시도이다.

#### \*도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1: 외장재 2: 전극군

3,42,52: 세퍼레이터 4: 양극층

5: 양극집전체 6: 음극층

7: 음극집전체 8: 접착부

9: 접착성을 갖는 고분자 10: 양극리드

11: 음극리드 41,51: 양극

43,53: 음극

#### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 비수전해액 이차전지 및 비수전해액 이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

현재, 휴대전화 등의 휴대기기용 비수전해액 이차전지로서, 박형 리튬 이온 이차전지가 상품화되어 있다. 이 전지는 양극에 리튬코발트산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 음극에 흑연질 재료나 탄소질 재료, 전해액에 리튬염을 용해한 유기용매, 세퍼레이터에 다공질막이 사용되고 있다.

휴대기기의 박형화에 따라 전지의 두께를 얇게 하는 것이 요망되고 있지만, 두께 4mm 이하의 박형 리튬이온 이차전지의 실용화는 곤란하다. 이 때문에, 종래부터 폴리머 전해질을 사용한 카드 타입의 리튬이차전지가 제안되어 실용화 개발이 진행되고 있다.

그러나, 폴리머 전해질을 사용한 리튬 이차전지는 폴리머에 비수전해액이 유지된 겔형상 폴리머이므로 비수전해액을 사용하는 리튬이차전지에 비해 전극계면의 임피던스가 크고, 또한 리튬 이온 전도도가 낮다는 문제점이 있다. 또한, 리튬 이온 이동을 높이기 위해 두께를 얇게 하면, 양극군의 활물질량이 감소되므로 에너지 밀도가 저하된다는 문제점을 발생시킨다.

따라서, 폴리머 전해질을 사용한 리튬이차전지는 비수전해액이 용액·액상 상태에서 함침되어 있는 박형 리튬이차전지에 비해 체적 에너지 밀도 및 대전류 특성이 떨어진다는 문제점이 있다.

한편, 일본 특개평10-177865호 공보의 특허청구의 범위에는 양극, 음극, 전해액을 유지한 대향면을 갖는 세퍼레이터 및 전해액상, 전해액을 함유하는 고분자 겔상 및 고분자 고상의 혼상으로 이루어지고, 상기 세퍼레이터의 대향면에 상기 양극 및 음극을 접합하는 접착성 수지층을 구비한 리튬이온 이차전지가 기재되어 있다. 또한, 일본 특개평10-189054호 공보의 특허청구의 범위에는 양극 및 음극 집전체 상에 형성된 각 전극을 형성하는 공정, 주성분 폴리불화비닐리덴을 용매에 용해하여 이루어진 바인더 수지 용액을 세퍼레이터에 도포하는 공정, 이 세퍼레이터 상에 상기 각 전극을 겹치고, 밀착시킨 상태로 건조하여 용제를 증발시켜 전지 적층체를 형성하는 공정 및 이 전지적층체에 전해액을 함침시키는 공정을 구비한 리튬이온 이차전지의 제조방법이 기재되어 있다.

그러나, 이 리튬이온 이차전지에서는 양극 및 세퍼레이터 사이와, 음극 및 세퍼레이터 사이에 접착성 수지층이 각각 끼워져 있으므로, 내부 저항이 높아지고 사이클 수명 및 대전류 방전 특성이 악화되는 문제점이 있다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 전극군에 비수전해액이 용액·액상의 상태로 함침되어 있는 비수전해액 이차전지에 있어서, 박형화를 도모하는 것이 가능하고, 용량, 대전류 특성 및 사이클 성능이 향상된 비수전해액 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

또한, 본 발명의 목적은 전극군에 비수전해액이 용액·액상의 상태로 함침되어 있는 비수전해액 이차전지에 있어서, 용량, 대전류 특성 및 사이클 성능의 향상과 박형화를 간단한 방법으로 도모하는 것이 가능한 비수전해액 이차전지의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터를 구비하는 전극군 및 비수전해액을 구비하고,

적어도 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터의 공극에는 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되며, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터는 접착되어 일체화되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지이다.

또한, 본 발명은 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 전극군을 제작하는 공정,

접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액을 상기 전극군에 함침시키는 공정,

상기 전극군에 건조를 실시하고 성형하는 공정 및

상기 전극군에 비수전해액을 함침시키는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지의 제조방법이다.

또한, 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터를 구비하는 전극군 및 비수전해액을 구비하고

적어도 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터의 공극에는 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되고, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터는 접착되어 일체화되고, 또한 상기 전극군은 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감기거나 또는 접혀 구부러져 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지이다.

이하, 본 발명에 따른 비수전해액 이차전지(예를 들어 박형 리튬이온 이차전지)를 도 1, 도 2 및 도 4, 도 5를 참조하여 상세하게 설명한다.

도 1은 본 발명에 따른 비수전해액 이차전지(예를 들어 박형 리튬이온 이차전지)를 도시한 단면도, 도 2는 도 1의 A부를 도시한 확대도, 도 3은 양극층, 세퍼레이터 및 음극층의 경계부근을 도시한 모식도이다.

또한, 도 4에는 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감아져 이루어진 구조를 갖는 비수전해액 이차전지를 도시한 사시도를 나타낸다.

또한, 도 5에는 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감기거나 또는 접혀 구부러져 이루어진 구조를 갖는 비수전해액 이차전지를 도시한 사시도를 나타낸다.

도 1에 도시한 바와 같이, 예를 들어 라미네이트 필름으로 이루어진 외장재(1)는 전극군(2)을 둘러싸고 있다. 상기 전극군(2)은 양극, 세퍼레이터 및 음극으로 이루어진 적층물이 편평형상으로 감겨진 구조를 갖는다. 상기 적층물은 도 2에 도시한 바와 같이 세퍼레이터(3), 양극층(4), 양극집전체(5), 양극층(4), 세퍼레이터(3), 음극층(6), 음극집전체(7), 음극층(6), 세퍼레이터(3), 양극층(4), 양극집전체(5), 양극층(4), 세퍼레이터(3), 음극층(6), 및 음극집전체(7)가 이 순서로 적층된 것으로 이루어진다.

상기 전극군(2)은 가장 바깥층에 상기 음극집전체(7)가 위치하고 있다. 상기 전극군(2)의 표면에는 접착부(8)가 존재하고 있다. 상기 외장재(1)의 내부면은 상기 접착부(8)에 접착되어 있다. 도 3에 도시한 바와 같이, 전극군(2) 전체에 걸쳐서 양극층(4), 세퍼레이터(3) 및 음극층(6)의 공극에는 접착성을 갖는 고분자(9)가 각각 유지되어 있다. 이에 의해, 전극군은 일체화되고 또한 고정되어 있다. 양극층, 세퍼레이터, 음극층 모두에 동일한 성분의 접착성을 갖는 고분자가 사용되는 것이 바람직하다. 그에 의해 전극군을 보다 견고하게 일체화시킬 수 있다. 비수전해액은 상기 외장재(1) 내의 상기 전극군(2)에 함침되어 있다. 띠형상의 양극리드(10)는 한단이 상기 전극군(2)의 상기 양극 집전체(5)에 접속되고, 타단이 상기 외장재(1)로부터 연장되어 있다. 한편, 띠형상의 음극리드(11)는 한단이 상기 전극군(2)의 상기 음극집전체(7)에 접속되고, 또한 타단이 상기 외장재(1)로부터 연장되어 있다.

또한, 본 발명의 비수전해액 이차전지는 도 4에 도시한 바와 같이 1조의 양극(41), 음극(43) 및 세퍼레이터(42)의 적층체가 감겨져 이루어진 전극군을 갖고 있는 것이어도 좋다. 또한, 도 5에 도시한 바와 같이 1조의 양극(51), 음극(53) 및 세퍼레이터(52)의 적층체가 접혀 구부러져 이루어진 전극군을 갖고 있는 것이어도 좋다. 그에 의해 전극군의 제조가 용이해지고, 또한 기계적 강도가 강한 전극군이 얻어진다. 음극(43)의 면적은 양극(41)의 면적보다 큰 것이 바람직하다. 그와 같은 구성으로 함으로써 양극단 보다 음극단은 연장되는 구조로 형성되지만 그에 의해 음극단으로의 전류집중이 억제되어 사이클 성능과 안정성이 높아진다.

또한, 세퍼레이터의 단면은 음극의 띠형상 전극의 단면으로부터 각각 0.25mm~2mm 연장되고, 연장된 세퍼레이터부에는 본 발명에 따른 접착성을 갖는 고분자가 존재하고 있는 것이 바람직하다. 이에 의해 세퍼레이터의 연장부의 강도는 강

해지고, 전지에 충격이 가해졌을 때에도 양극과 음극의 단락이 발생하기 어려워진다. 또한, 전지가 고온조건하(100℃ 이상)에 존재한 경우에 있어서도 세퍼레이터의 수축이 발생하기 어려워지며, 양극과 음극의 단락을 방지할 수 있게 되어 안전성이 향상된다.

다음에, 상기 양극, 상기 음극, 상기 세퍼레이터(3), 상기 접착층(8), 상기 접착성을 갖는 고분자(9), 상기 비수전해액 및 상기 외장재(1)에 대해서 상세하게 설명한다.

## 1) 양극

이 양극은 활물질을 포함하는 양극층(4)이 집전체(5)의 한쪽면 또는 양면에 담지된 구조를 갖는다. 상기 양극은 공극에 접착성을 갖는 고분자(9)를 유지한다.

상기 양극층은 양극활물질 및 도전제를 포함한다. 또한, 상기 양극층은 접착성을 갖는 고분자(9)와는 별도로 양극활물질을 결합하는 결합제를 포함하고 있어도 좋다.

상기 양극 활물질로서는 여러가지 산화물, 예를 들어 이산화 망간, 리튬망간 복합산화물, 리튬함유 니켈 산화물, 리튬함유 코발트 화합물, 리튬함유 니켈 코발트 산화물, 리튬 함유 철산화물, 리튬을 포함하는 바나듐 산화물이나 이황화 티탄, 이황화 몰리브덴 등의 캘코겐 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 리튬 함유 코발트 산화물(예를 들어  $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 함유 니켈 코발트 산화물(예를 들어  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ), 리튬망간 복합산화물(예를 들어  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiMnO}_2$ )을 사용하면 고전압이 얻어지므로 바람직하다.

상기 도전제로서는 예를 들어 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 흑연 등을 들 수 있다.

상기 결합제로서는 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화 비닐리덴(PVdF), 에틸렌프로필렌디엔 공중합체(EPDM), 스티렌부타디엔고무(SBR) 등을 사용할 수 있다.

상기 양극 활물질, 도전제 및 결합제의 배합비율은 양극 활물질 80~95중량%, 도전제 3~20 중량%, 결합제 2~7 중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다.

상기 집전체로서는 다공질 구조의 도전성 기판이나 또는 구멍이 없는 도전성 기판을 사용할 수 있다. 이 도전성 기판은 예를 들어 알루미늄, 스테레스 또는 니켈로 형성할 수 있다.

그 중에서도 직경 3mm 이하의 구멍이 10cm<sup>2</sup> 당 1개 이상의 비율로 존재하는 이차원 다공질 구조를 갖는 도전성 기판을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 도전성 기판에 개구된 구멍의 직경이 3mm 보다도 커지면, 충분한 양극 강도가 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 한편, 직경 3mm 이하의 구멍의 존재 비율이 상기 범위보다도 적어지면, 전극면에 비수전해액을 균일하게 침투시키는 것이 곤란해지므로 충분한 사이클 수명이 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 구멍의 직경은 0.1~1mm의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 구멍의 존재비율은 10cm<sup>2</sup> 당 10~20개의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

상술한 직경 3mm 이하의 구멍이 10cm<sup>2</sup> 당 1개 이상의 비율로 존재하는 이차원 다공질 구조를 갖는 도전성 기판은 두께를 15~100μm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 두께를 15μm 미만으로 하면, 충분한 양극 강도가 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 한편, 두께가 100μm를 초과하면 전지중량 및 전극군의 두께가 증가하고, 박형 이차전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 충분히 높게 하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 두께의 보다 바람직한 범위는 30~80μm이다.

상기 접착성을 갖는 고분자는 비수전해액을 유지한 상태에서 높은 접착성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 고분자는 리튬이온 전도성이 높으면 더욱 바람직하다. 구체적으로는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아크릴레이트(PMMA), 폴리불화 비닐리덴(PVdF), 폴리염화비닐(PVC) 또는 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 등을 들 수 있다. 특히,

폴리불화비닐리덴이 바람직하다. 폴리불화비닐리덴은 비수전해액을 유지할 수 있고, 비수전해액을 포함하면 일부 겔화를 발생시키므로 양극 중의 이온전도성을 보다 향상시킬 수 있다.

상기 접착성 고분자는 상기 양극의 공극내에서 다공질 구조를 갖는 것이 바람직하다. 다공질 구조를 갖는 접착성 고분자는 비수전해액을 유지할 수 있다.

## 2) 음극

상기 음극은 음극층(6)이 집전체(7)의 한쪽면 또는 양면에 유지된 구조를 갖는다. 상기 음극은 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지한다.

상기 음극층은 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질질을 포함한다. 또한, 상기 음극층은 접착성을 갖는 고분자(9)와는 별도로 음극재료를 결합하는 결합제를 포함해도 좋다.

상기 탄소물질질로서는 흑연, 코크스, 탄소섬유, 구형 탄소 등의 흑연질재료 또는 탄소질 재료, 열경화성 수지, 등방성 피치, 메소페이즈피치, 메소페이즈피치계 탄소섬유, 메소페이즈 소구체 등(특히, 메소페이즈피치계 탄소섬유가 바람직하다)에 500~3000℃로 열처리를 실시함으로써 얻어지는 흑연질 재료 또는 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 그 중에서도 상기 열처리의 온도를 2000℃ 이상으로 함으로써 얻어지고, (002)면의 면간격( $d_{002}$ )이 0.340nm 이하인 흑연결정을 갖는 흑연질 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 이와 같은 흑연질 재료를 탄소물질질로서 포함하는 음극을 구비한 비수전해액 이차전지는 전지용량 및 대전류 특성을 대폭 향상시킬 수 있다. 상기 면간격( $d_{002}$ )은 0.336nm 이하인 것이 더욱 바람직하다.

상기 결합제로서는 예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVdF), 에틸렌프로필렌디엔 공중합체(EPDM), 스틸렌부타디엔고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로스(CMC) 등을 사용할 수 있다.

상기 탄소물질 및 상기 결합제의 배합비율은 탄소물질 90~98중량%, 결합제 2~20중량%의 범위인 것이 바람직하다. 특히, 상기 탄소물질은 음극을 제작한 상태에서 5~20g/m<sup>2</sup>의 범위로 하는 것이 바람직하다.

상기 집전체로서는 다공질 구조의 도전성 기판이나 또는 구멍이 없는 도전성 기판을 사용할 수 있다. 이 도전성 기판은 예를 들어 구리, 스텐레스 또는 니켈로 형성할 수 있다.

그 중에서도 직경 3mm 이하인 구멍이 10cm<sup>2</sup>당 1개 이상의 비율로 존재하는 이차원 다공질 구조를 갖는 도전성 기판을 사용하는 것이 바람직하다. 즉, 도전성 기판의 구멍의 직경이 3mm보다도 커지면, 충분한 음극 강도가 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 한편, 직경 3mm 이하의 구멍의 존재비율이 상기 범위보다도 적어지면, 전극면에 비수전해액을 균일하게 침투시키는 것이 곤란해지므로 충분한 사이클 수명이 얻어지지 않을 우려가 있다. 구멍의 직경은 0.1~1mm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, 구멍의 존재비율은 10cm<sup>2</sup> 당 10~20개의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

상술한 직경 3mm 이하의 구멍이 10cm<sup>2</sup> 당 1개 이상의 비율로 존재하는 이차원 다공질 구조를 갖는 도전성 기판은 두께를 10~50μm의 범위로 하는 것이 바람직하다. 두께를 10μm 미만으로 하면 충분한 음극강도가 얻어지지 않게 될 우려가 있다. 한편, 두께가 50μm를 초과하면 전지중량 및 전극군의 두께가 증가하고, 박형 이차전지의 중량 에너지 밀도나 체적 에너지 밀도를 충분히 높게 하는 것이 곤란해질 우려가 있다.

상기 접착성을 갖는 고분자는 비수전해액을 유지한 상태에서 높은 접착성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 고분자는 리튬이온 전도성이 높으면 더욱 바람직하다. 구체적으로는 상술한 양극에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 특히 PVdF가 바람직하다.

상기 접착성 고분자는 상기 음극의 공극내에서 다공질 구조의 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 다공질 구조를 갖는 접착성 고분자는 비수전해액을 유지할 수 있다.



상기 음극으로서는 상술한 리튬이온을 내장·방출하는 탄소물질을 포함하는 것 외에, 금속산화물이나 금속황화물 또는 금속질화물을 포함하는 것이나, 리튬금속 또는 리튬합금으로 이루어진 것을 사용할 수 있다.

상기 금속 산화물로서는 예를 들어 주석 산화물, 규소 산화물, 리튬티탄 산화물, 니오브 산화물, 텅스텐 산화물 등을 들 수 있다.

상기 금속황화물로서는 예를 들어 주석 황화물, 티탄 황화물 등을 들 수 있다.

상기 금속질화물로서는 예를 들어 리튬 코발트 질화물, 리튬철질화물, 리튬망간질화물 등을 들 수 있다.

상기 리튬합금으로서는 예를 들어 리튬알루미늄 합금, 리튬주석합금, 리튬아연합금, 리튬규소합금 등을 들 수 있다.

### 3) 세퍼레이터

상기 세퍼레이터는 다공질 시트의 공극에 접착성을 갖는 고분자가 유지된 것으로 형성된다.

상기 다공질 시트로서는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 PVdF를 포함하는 다공질 필름, 합성수지계 부직포 등을 사용할 수 있다. 그 중에서도 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 또는 양자로 이루어진 다공질 필름은 이차전지의 안전성을 향상시킬 수 있으므로 바람직하다.

상기 접착성을 갖는 고분자는 비수전해액을 유지한 상태에서 높은 접착성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 고분자는 리튬이온전도성이 높으면 더욱 바람직하다. 구체적으로는 상술한 양극에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 특히, PVdF가 바람직하다.

상기 접착성 고분자는 상기 세퍼레이터의 공극내에서 다공질 구조의 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 다공질 구조를 갖는 접착성 고분자는 비수전해액을 유지할 수 있다.

상기 다공질 시트의 두께는 30 $\mu$ m이하로 하는 것이 바람직하다. 두께가 30 $\mu$ m를 초과하면 양극, 음극간의 거리가 커져 내부 저항이 커질 우려가 있다. 또한, 두께의 하한값은 5 $\mu$ m로 하는 것이 바람직하다. 두께를 5 $\mu$ m 미만으로 하면 세퍼레이터의 강도가 현저하게 저하되어 내부 쇼트가 발생하기 쉬워질 우려가 있다. 두께의 상한값은 25 $\mu$ m로 하는 것이 보다 바람직하고, 또한 하한값은 10 $\mu$ m로 하는 것이 보다 바람직하다.

상기 다공질 시트는 120℃, 1시간에서의 열수축율이 20% 이하인 것이 바람직하다. 상기 열수축율이 20%를 초과하면 양극, 음극 및 세퍼레이터의 접착강도를 충분한 것으로 하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 상기 열수축율은 15% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다.

상기 다공질 시트는 다공도가 30~60%의 범위인 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 다공도를 30% 미만으로 하면, 세퍼레이터에서 높은 전해액 유지성을 얻는 것이 곤란해질 우려가 있다. 한편, 다공도가 60%를 초과하면 충분한 세퍼레이터 강도를 얻지 못하게 될 우려가 있다. 다공도의 보다 바람직한 범위는 35~50%이다.

상기 다공질 시트는 공기투과율이 600초/100cm<sup>2</sup> 이하인 것이 바람직하다. 공기투과율이 600초/100cm<sup>2</sup>를 초과하면 세퍼레이터에서 높은 리튬이온 이동도를 얻는 것이 곤란해질 우려가 있다. 또한, 공기투과율의 하한값은 100초/100cm<sup>2</sup>로 하는 것이 바람직하다. 공기투과율을 100초/100cm<sup>2</sup> 미만으로 하면, 충분한 세퍼레이터 강도를 얻지 못하게 될 우려가 있기 때문이다. 공기투과율의 상한값은 500초/100cm<sup>2</sup>로 하는 것이 보다 바람직하고, 또한 하한값은 150초/100cm<sup>2</sup>로 하는 것이 보다 바람직하다.

### 4) 비수전해액

상기 비수전해액은 비수용매에 전해질을 용해함으로써 제조되는 액체형상 전해액이다.

상기 비수용매로서는 리튬 이차전지의 용매로서 공지된 비수용매를 사용할 수 있고, 특히 한정되지는 않지만, 프로필렌 카보네이트(PC)나 에틸렌 카보네이트(EC)와, 상기 PC이나 EC 보다 저점도이고 또한 도너수가 18 이하인 1종 이상의 비수용매(이하 제 2 용매라고 함)의 혼합용매를 주체로 하는 비수용매를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 제 2 종의 용매로서는 예를 들어 사슬형상 카보네이트가 바람직하고, 그 중에서도 디메틸카보네이트(DMC), 메틸 에틸카보네이트(MEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 프로피온산 에틸, 프로피온산 메틸,  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -BL), 아세트니트릴(AN), 초산 에틸(EA), 톨루엔, 크실렌 또는 초산 메틸(MA) 등을 들 수 있다. 이들 제 2 용매는 단독 또는 2 종류 이상의 혼합물의 형태로 사용할 수 있다. 특히, 상기 제 2 용매는 도너수가 16.5 이하인 것이 보다 바람직하다.

상기 제 2 용매의 점도는 25℃에서 28mp 이하인 것이 바람직하다. 상기 혼합용매 중의 상기 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트의 배합량은 체적비율로 10~80%인 것이 바람직하다. 보다 바람직한 상기 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트의 배합량은 체적비율로 20~75%이다.

상기 혼합용매의 보다 바람직한 조성은 EC와 MEC, EC와 PC 및 MEC, EC와 MEC 및 DEC, EC와 MEC 및 DMC, EC와 MEC와 PC 및 DEC의 혼합용매이고, MEC의 체적비율은 30~80%로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직한 MEC의 체적비율은 40~70%의 범위이다.

상기 비수전해액에 포함되는 전해질로서는 예를 들어 과염소산 리튬( $\text{LiClO}_4$ ), 육불화인산리튬( $\text{LiPF}_6$ ), 붕불화리튬( $\text{LiBF}_4$ ), 육불화비소리튬( $\text{LiAsF}_6$ ), 트리플루오로메타설폰산리튬( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ), 비스트리플루오로메틸설폰닐이미드리튬 [ $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ] 등의 리튬염(전해질)을 들 수 있다. 그 중에서도  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ 를 사용하는 것이 바람직하다.

상기 전해질의 상기 비수용매에 대한 용해량은 0.5~2.0몰/l로 하는 것이 바람직하다.

상기 비수전해액의 양은 전지단위용량 100mAh당 0.2~0.6g으로 하는 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 비수전해액량을 0.2g/100mAh 미만으로 하면 양극과 음극의 이온 전도도를 충분히 유지할 수 없게 될 우려가 있다. 한편, 비수전해액량이 0.6g/100mAh을 초과하면 전해액량이 다량되어 필름형상 외장재에 의한 밀봉이 곤란해질 우려가 있다. 비수전해액량의 보다 바람직한 범위는 0.4~0.55g/100mAh이다.

## 5) 접착부(8)

이 접착부(8)은 상기 전극군(2)의 표면에 존재하고, 외장재와 전극군을 접착하여 일체화시키고 있다. 그에 의해 전지의 가스발생에 의한 변형을 감소시킬 수 있다.

상기 접착부는 접착성을 갖는 고분자를 주로하여 형성할 수 있다.

상기 접착성을 갖는 고분자는 비수전해액을 유지한 상태에서 높은 접착성을 유지할 수 있는 것이 바람직하다. 또한, 그러한 고분자는 리튬 이온 전도성이 높으면 더욱 바람직하다. 구체적으로는 상술한 양극에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 특히, PVdF가 바람직하다.

상기 접착부는 다공질 구조를 갖고 있어도 좋다. 다공질 접착부는 그 공극에 비수전해액을 유지할 수 있다.

상기 전지에 포함되는 접착성 고분자의 총량은 전지용량 100mAh 당 0.2~6mg으로 하는 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 접착성을 갖는 고분자의 총량을 전지용량 100mAh 당 0.2mg 미만으로 하면, 양극, 세퍼레이터 및 음극의 밀착성을 충분히 향상시키는 것이 곤란해질 우려가 있다. 한편, 상기 총량이 전지용량 100mAh 당 6mg을 초과하면 이차 전지의 리튬이온 전도도의 저하나 내부저항의 상승을 초래할 우려가 있고, 방전용량, 대전류 방전특성 및 충방전 사이클 수명을 개선하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 접착성을 갖는 고분자의 총량의 보다 바람직한 범위는 전지용량 100mAh 당 0.5~3mg이다.

또한, 상술한 도 1에서는 전극군(2)의 표면 전체에 접착부(8)를 형성했지만, 전극군(2)의 일부에 접착부(8)를 형성해도 좋다. 전극군(2)의 일부에 접착부(8)를 형성하는 경우, 적어도 전극군의 가장 바깥 둘레에 상당하는 면에 형성하는 것이 바람직하다. 또한, 접착부(8)는 없어도 좋다.

## 6) 외장재(1)

이 외장재(1)는 예를 들어 가요성을 갖는 합성수지나 금속으로 이루어진 박막을 사용할 수 있다. 특히 비수전해액계 전지의 경우에는 합성수지로 이루어진 층에 알루미늄 등의 배리어층을 삽입한 다층막이 바람직하다. 알루미늄층을 함유시킴으로써 특히 비수전해질 전지의 경우, 전해질로의 수분의 혼입을 방지할 수 있으므로 전지수명을 길게 하는 것이 가능해지기 때문에 바람직하다.

상기 외장재의 두께는 50~300 $\mu$ m의 범위내인 것이 바람직하다. 너무 얇으면 변형이나 파손되기 쉬워지고, 너무 두꺼우면 박형화의 효과가 작아진다.

이하, 본 발명에 따른 비수전해액 이차전지의 제조방법에 대해서 설명한다.

### (제 1 공정)

양극 및 음극 사이에 세퍼레이터로서 다공질 시트를 끼워 전극군을 제작한다.

상기 양극은 예를 들어 양극 활물질에 도전제 및 결합제를 적당한 용매로 현탁하고, 이 현탁물을 집전체에 도포, 건조하여 박판 형상으로 함으로써 제작된다. 상기 양극활물질, 도전제, 결합제 및 집전체로서는 상술한 (1) 양극란에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

상기 음극은 예를 들어 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소질물과 결합제를 용매의 존재하에서 혼연하고, 얻어진 현탁물을 집전체에 도포하고, 건조한 후, 소정의 압력으로 1회 프레스 또는 2~5회 다단계 프레스 함으로써 제작된다.

상기 탄소물질, 결합제 및 집전체로서는 상술한 (2) 음극의 란에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

상기 세퍼레이터의 다공질 시트로서는 상술한 (3) 세퍼레이터의 란에서 설명한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

### (제 2 공정)

봉지형상으로 가공된 외장재내에 상기 전극군을 적층면이 개구부에서 보이도록 수납한다. 용매에 접착성을 갖는 고분자를 용해시킴으로써 얻어진 용액을 상기 외장재내의 전극군에 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군에 함침시킨다.

상기 외장재로서는 상술한 (6) 외장재의 란에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다.

상기 접착성을 갖는 고분자로서는 상술한 (1) 양극의 란에서 설명한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 특히, PVdF가 바람직하다.

상기 용매에는 비점이 200℃ 이하의 유기용매를 사용하는 것이 바람직하다. 그러한 유기용매로서는 예를 들어 디메틸포름아미드(비점 153℃)를 들 수 있다. 유기용매의 비점이 200℃를 초과하면 후술하는 진공건조의 온도를 100℃ 이하로 했을 때, 건조시간이 오래 걸릴 우려가 있다. 또한, 유기용매의 비점의 하한값은 50℃로 하는 것이 바람직하다. 유기용매의 비점을 50℃ 미만으로 하면, 상기 용액을 전극군에 주입하고 있는 동안에 상기 유기용매가 증발해 버릴 우려가 있다. 비점의 상한값은 180℃로 하는 것이 보다 바람직하고, 또한 비점의 하한값은 100℃로 하는 것이 보다 바람직하다.

상기 용액 중의 접착성 고분자의 농도는 0.1~2.5중량%의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 상기 농도를 0.1중량% 미만으로 하면 양극, 음극 및 세퍼레이터를 충분한 강도로 접착하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 한편, 상기 농도가 2.5중량%를 초과하면 비수전해액을 유지할 수 있을 만큼 충분한 다공도를 얻는 것이 곤란해져 전극의 계면 임피던스가 현저하게 커질 우려가 있다. 계면 임피던스가 증대하면 용량 및 대전류 방전특성이 대폭 저하된다. 농도의 보다 바람직한 범위는 0.5~1.5중량%이다.

상기 용액의 주입량은 상기 용액의 접착성 고분자의 농도가 0.1~2.5중량%인 경우, 전지용량 100mAh 당 0.2~2ml의 범위로 하는 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 상기 주입량을 0.2ml 미만으로 하면 양극, 음극 및 세퍼레이터의 밀착성을 충분하게 높이는 것이 곤란해질 우려가 있다. 한편, 상기 주입량이 2ml을 초과하면 이차전지의 리튬이온 전도도의 저하나, 내부저항의 상승을 초래할 우려가 있고, 방전용량, 대전류 방전특성 및 충방전 사이클 수명을 개선하는 것이 곤란해질 우려가 있다. 상기 주입량의 보다 바람직한 범위는 전지용량 100mAh 당 0.3~1ml이다.

### (제 3 공정)

상기 전극군을 소정 두께로 프레스 성형하면서 상압하 또는 진공을 포함하는 감압하에서 건조를 실시함으로써 상기 용액중의 용매를 증발시키고, 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극내에 접착성을 갖는 고분자이 유지되며, 전극군은 성형, 일체화되어 고정된다. 또한, 상기 건조에 의해 상기 전극군 중에 함유되는 수분의 제거를 동시에 실시할 수 있다.

또한, 상기 다공질 접착부는 미량의 용매를 포함하는 것을 허용한다.

상기 건조는 100℃ 이하로 실시하는 것이 바람직하다. 이것은 다음과 같은 이유에 의한 것이다. 건조의 온도가 100℃를 초과하면 상기 세퍼레이터가 대폭 열수축할 우려가 있다. 열수축이 커지면, 세퍼레이터가 휘기 때문에, 양극, 음극 및 세퍼레이터를 견고하게 접착하는 것이 곤란해진다. 또한, 상술한 열수축은 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함하는 다공질 필름을 세퍼레이터로서 사용하는 경우에 현저하게 발생하기 쉽다. 건조의 온도가 낮아질수록 세퍼레이터의 열수축을 억제할 수 있지만, 건조의 온도를 40℃ 미만으로 하면 충분히 용매를 증발시키는 것이 곤란해질 우려가 있다. 이 때문에, 건조온도는 40~100℃로 하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 건조는 진공을 포함하는 감압하에서 실시되는 것이 바람직하다.

### (제 4 공정)

상기 외장재내의 전극군에 비수전해액을 주입한 후, 상기 외장재의 개구부를 밀봉함으로써 박형 비수전해액 이차전지를 제조한다.

상기 비수전해액으로서는 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

상술한 제조방법에서는 접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액의 주입을 외장재에 전극군을 수납하고 나서 실시했지만 외장재에 수납하지 않고 주입을 실시해도 좋다. 이 경우, 우선, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 전극군을 제작한다. 상기 전극군에 상기 용액을 함침시킨 후, 상기 전극군에 상압하 또는 진공을 포함하는 감압하에서 건조를 실시함으로써 상기 용액의 용매를 증발시키고, 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극내에 다공질 접착부를 형성한다. 이와 같은 전극군을 외장재에 수납한 후, 비수전해액을 주입하고 입구밀봉 등을 실시함으로써 박형의 비수전해액 이차전지를 제조할 수 있다.

또한, 본 발명에 따른 제조방법은 상술한 도 1, 도 2 또는 도 3, 도 4에 도시한 구조를 갖는 박형 비수용매 이차전지를 제조할 수 있다.

이상 설명한 본 발명에 따른 비수전해액 이차전지에 의하면 접착성을 갖는 고분자를 적어도 양극과 세퍼레이터로 둘러싸이는 공극, 음극과 세퍼레이터로 둘러싸이는 공극 및 양극, 음극 및 세퍼레이터 내 각각의 공극에 유지시킬 수 있으므로, 전극군의 적어도 내부에 접착성 고분자를 삼차원 망형상으로 분포시킬 수 있다. 그 결과, 세퍼레이터의 한쪽면에 양극을 직접 접촉시키고, 다른 쪽 면에 음극을 직접 접촉시키면서, 양극, 음극 및 세퍼레이터를 일체화할 수 있으므로 필름형상 외장재를 사용한 경우에도 양극, 음극 및 세퍼레이터의 밀착성을 충분하게 확보할 수 있음과 동시에, 접착성 고분자에 기인하는 내부 저항의 상승을 억제할 수 있다. 그 결과, 용량, 대전류 특성 및 사이클 수명이 향상된 비수전해액 이차전지를 제공할 수 있다. 또한, 필름형상 외장재를 사용하는 것이 가능해지므로 두께가 예를 들어 4mm 이하로 얇고, 용량, 대전류 특성 및 사이클 수명이 뛰어난 박형의 비수전해액 이차전지를 실현할 수 있다.

상기 필름 형상 외장재를 사용하는 경우, 상기 전극군의 표면 중 적어도 가장 바깥 둘레에 상당하는 면에 접착부를 형성함으로써 상기 외장재를 상기 전극군에 고정할 수 있다. 그 결과, 상기 이차전지에 있어서 예를 들어 충전상태에서 고온 분위기 하에 보관하는 등에 의해 비수전해액이 산화분해하고, 탄산가스가 발생했을 때 상기 전극군이 팽창하여 변형하는 것을 억제할 수 있으므로 가스 발생시에 상기 이차전지가 전자기기에 손상을 주는 것을 방지할 수 있다.

상기 접착성을 갖는 고분자의 총량을 전지용량 100mAh 당 0.2~6mg의 범위로 함으로써 내부 저항을 낮게 억제하면서 양극, 음극 및 세퍼레이터의 밀착성을 보다 개선할 수 있다. 그 결과, 상기 이차전지의 대전류 특성 및 사이클 수명을 보다 개선할 수 있다.

상기 세퍼레이터의 두께를 30 $\mu$ m 이하로 함으로써 상기 이차전지의 내부 저항을 더욱 낮게 할 수 있으므로 상기 이차전지의 대전류 특성 및 사이클 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 세퍼레이터의 120℃, 1시간에서의 열수축율을 20% 이하로 함으로써 양극, 음극 및 세퍼레이터의 밀착성을 보다 향상시킬 수 있으므로, 상기 이차전지의 대전류 특성 및 사이클 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 세퍼레이터의 다공도를 30~60%로 함으로써 세퍼레이터의 강도와 전해액 유지성의 쌍방을 만족시킬 수 있으므로 상기 이차전지의 대전류 특성 및 사이클 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 음극으로서 리튬이온을 흡장·방출하는 탄소물질질을 포함하는 것을 사용함으로써 리튬금속 또는 리튬합금으로 이루어진 음극을 구비한 박형의 비수전해액 이차전지에서 발생하기 쉬운 리튬 덴드라이드의 문제를 피할 수 있다.

또한, 상기 탄소물질로서 (002)면의 면간격( $d_{002}$ )이 0.340nm 이하인 흑연결정을 갖는 것을 사용함으로써 상기 이차전지의 용량 및 대전류 특성을 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 어느 한쪽의 전극에서 직경 3mm 이하의 구멍이 10cm<sup>2</sup> 당 1개 이상의 비율로 존재하는 다공질 구조를 갖는 도전성 기판을 집전체로서 사용함으로써 필요한 전극강도를 확보하면서 전극군에 비수전해액을 균일하게 침투시킬 수 있으므로, 상기 이차전지의 사이클 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

본 발명에 따른 비수전해액 이차전지의 제조방법에 의하면, 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 제작한 전극군에 접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액을 함침시킨 후, 상기 전극군에 건조를 실시함으로써 적어도 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킬 수 있다. 그 결과, 전극군의 적어도 내부에 접착성 고분자를 삼차원 망형상으로 분포시킬 수 있으므로, 세퍼레이터의 한쪽면에 양극을, 다른쪽 면에 음극을 직접 접촉시키면서, 양극, 음극 및 세퍼레이터를 일체화할 수 있다. 이 때문에 외장재로서 필름재료를 사용한 경우에도 양극음극 및 세퍼레이터의 밀착성

을 충분히 확보할 수 있음과 동시에, 접착성 고분자에 기인하는 내부저항의 상승을 억제할 수 있다. 또한, 상술한 다공질 접착부는 그 공극에 비수전해액을 유지할 수 있으므로, 리튬이온의 전도에 기여할 수 있다. 따라서 상기 전극군에 비수전해액을 함침시키고, 이것을 소망의 외장재에 수납함으로써 박형으로 한 경우에도 뛰어난 에너지 밀도, 대전류 특성 및 사이클 수명을 갖는 비수전해액 이차전지를 간단하게 제조할 수 있다.

상기 제조방법에서 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 제작한 전극군을 필름형상 외장재에 수납한 후, 접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액을 상기 전극군에 주입하여 함침시키고, 상기 전극군에 진공건조를 실시함으로써 상기 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극내에 다공질 접착부를 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 상기 전극군 중 적어도 가장 바깥 둘레에 상응하는 면에 다공질 접착부를 형성할 수 있으므로 상기 필름형상 외장재를 상기 전극군에 고정할 수 있다. 그 결과, 상기 이차전지에서 예를 들어 충전상태에서 고온분위기하에 보관하는 등에 의해 비수전해액이 산화분해하고, 탄산가스가 발생했을 때 상기 전극군이 팽창하여 변형하는 것을 억제할 수 있으므로, 가스발생시에 상기 이차전지가 전자기기에 손상을 주는 것을 방지할 수 있다.

또한, 상기 건조의 온도를 100℃ 이하로 함으로써 세퍼레이터, 특히 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌을 포함하는 세퍼레이터의 열수축을 억제할 수 있다. 그 결과, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 접착강도를 보다 향상시킬 수 있으므로, 상기 이차전지의 대전류 특성 및 사이클 수명을 보다 향상시킬 수 있다.

또한, 상기 건조를 100℃ 이하에서 실시할 때, 상기 용매로서 비점이 200℃ 이하의 유기용매를 사용함으로써 용매의 증발속도를 향상시킬 수 있으므로, 세퍼레이터에 주는 열의 영향을 보다 작은 것으로 할 수 있고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 접착강도를 더욱 높일 수 있다.

또한, 상기 건조를 100℃ 이하에서 실시할 때 상기 세퍼레이터의 120℃, 1시간에서의 열수축율을 20%로 함으로써 세퍼레이터의 열수축을 작게 할 수 있으므로 양극, 음극 및 세퍼레이터의 접착강도를 더욱 높일 수 있다.

(실시예)

이하, 본 발명의 실시예를 상술한 도면을 참조하여 상세하게 설명한다.

#### 예 1예 1

##### <양극의 제작>

우선, 리튬 코발트 산화물( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ; 단,  $x$ 는  $0 \leq x \leq 1$ 이다) 분말 91중량%를 아세틸렌블랙 3.5중량%, 그래파이트 3.5중량% 및 에틸렌프로필렌디엔모노머 분말 2중량%와 톨루엔을 가하여 함께 혼합하고, 10cm<sup>2</sup> 당 10개의 비율로 직경 0.5mm의 구멍이 존재하는 다공질 알루미늄박(두께가 15μm)으로 이루어진 집전체의 양면에 도포한 후, 프레스함으로써 전극밀도가 3g/cm<sup>2</sup>의 전극을 1장 제작했다.

##### <음극의 제작>

탄소질 재료로서 3000℃에서 열처리한 메소페이즈피치계 탄소섬유(섬유직경이 8μm, 평균섬유길이가 20μm, 평균면간격( $d_{002}$ )이 0.3360nm) 분말 93중량%와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVdF) 7중량%를 혼합하고, 이것을 10cm<sup>2</sup> 당 10개의 비율로 직경 0.5mm의 구멍이 존재하는 다공질 동박(두께가 15μm)으로 이루어진 집전체에 도포, 건조, 프레스함으로써 전극밀도가 1.3g/cm<sup>2</sup>의 전극을 1장 제작했다.

##### <세퍼레이터>

두께가 25 $\mu$ m이고, 120℃, 1시간에서의 열수축이 20%이며, 다공도가 50%인 폴리에틸렌제 다공질 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 2장 준비했다. 세퍼레이터의 각 변은 양극과 음극의 각 변보다 각각 2mm와 1.5mm 길고, 양극과 음극의 양단으로부터 각각 1mm와 0.75mm 연장되어 있다.

#### 〈비수전해액의 조제〉

육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>)을 에틸렌카보네이트(EC)와 메틸에틸카보네이트(MEC)의 혼합용매(혼합체적비율 1:2)에 1몰/l 용해하여 비수전해액을 조제했다.

#### 〈전극군의 제작〉

얻어진 양극, 음극 및 세퍼레이터를 세퍼레이터, 양극, 세퍼레이터, 음극의 순서로 적층하고, 가장 바깥둘레가 세퍼레이터가 되도록 나선형상으로 감고 도 4와 같이 편평형상으로 성형하여 전극군을 제작했다. 또한, 적층전에 상기 양극의 집전체에 띠형상의 양극리드를 용접하고, 상기 음극의 집전체에 띠형상의 음극리드를 용접했다.

알루미늄박의 양면을 폴리프로필렌으로 덮은 두께 100 $\mu$ m의 라미네이트 필름을 봉지형상으로 성형하고, 이것에 상기 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.5중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 0.25ml가 되도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트 필름내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PAN의 총량은 전지용량 100mAh 당 1.25mg이었다.

상기 라미네이트필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 4.1g가 되도록 주입하고, 상술한 도 1, 도 2에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 예 2예 2

음극으로서 알루미늄을 사용하는 것 이외에는 예 1과 동일하게 하여 박형비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 예 3예 3

라미네이트필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.5중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에 상기 전극군의 표면전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트필름 내의 전극군에 40℃에서 진공 건조를 24시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVdF의 총량은 전지용량 100mAh 당 1.15mg이었다.

상기 라미네이트필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1, 도 2에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 4예 4

진공건조의 조건을 80℃, 12시간으로 하는 것 이외에는 예 3에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 5예 5

진공건조의 조건을 100℃, 6시간으로 하는 것 이외에는 예 3에서 설명한 것과 동일하게 하여 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 6예 6

음극으로서 알루미늄을 사용하는 것 이외에는 예 3과 동일하게 하여 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 7예 7

라미네이트 필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.1중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트필름내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVdF의 총량은 전지용량 100mAh 당 0.23mg이었다.

상기 라미네이트필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 8예 8

라미네이트필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 1중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트필름 내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트필름 내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVdF의 총량은 전지용량 100mAh 당 2.3mg이었다.

상기 라미네이트 필름내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

## 예 9예 9



라미네이트 필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 2.5중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVdF의 총량은 전지용량 100mAh 당 2.88mg이었다.

상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 예 10예 10

라미네이트필름을 봉지형상으로 형성한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 바와 같이 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리악릴레이트(PMMA)를 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 1중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트필름내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에 상기 라미네이트 필름내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PMMA의 총량은 전지용량 100mAh 당 1.15mg이었다.

상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm의 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 예 11예 11

라미네이트필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리염화비닐(PVC)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.5중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트 필름내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVC의 총량은 전지용량 100mAh 당 1.15mg이었다.

상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 예 12예 12

라미네이트 필름을 봉지형상으로 성형한 것에 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리에틸렌옥사이드(PEO)를 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.5중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PEO의 총량은 전지용량 100mAh 당 1.15mg이었다.

상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 비교예 1비교예 1

라미네이트 필름을 봉지형상으로 성형한 것이 상술한 예 1에서 설명한 것과 동일하게 하여 제작된 전극군을 상술한 도 3에 도시한 적층면이 봉지의 개구부에서 보이도록 수납하고, 상기 전극군에 진공 건조를 80℃에서 12시간 실시했다. 상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 상술한 도 1에 도시한 구조를 갖고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 비교예 2비교예 2

비수전해액 대신에 겔전해질(폴리아크릴로니트릴(PAN), LiPF<sub>6</sub>, EC 및 MEC가 몰비 PAN:LiPF<sub>6</sub>:EC:MEC=16:5:5:24로 혼합된 것)을 부직포로 이루어진 세퍼레이터에 함침시켜 사용하고, 또한 다공질 접착층을 형성하지 않는 것이 외에는 예 1과 동일하게 하여 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 비교예 3비교예 3

접착성을 갖는 고분자인 폴리불화비닐리덴(PVdF)을 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 3중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 예 1에서 설명한 것과 동일한 세퍼레이터의 양면에 도포했다. 예 1에서 설명한 것과 동일한 양극 및 음극 A, B 사이에 상기 세퍼레이터를 끼우고 적층물을 제작했다. 상기 적층물을 80℃에서 12시간 진공건조를 실시함으로써 양극과 세퍼레이터 사이 및 음극과 세퍼레이터 사이에 다공질 접착층을 형성했다. 다음에, 상기 적층물을 나선형상으로 감은 후, 편평형상으로 성형하여 전극군을 제작했다.

상기 라미네이트 필름 내의 전극군에 상기 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 예 1과 동일해지도록 주입하고, 두께가 3mm, 폭이 40mm, 높이가 70mm인 박형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

얻어진 예 1, 3~5, 7~12 및 비교예 1~3의 이차전지에 대해서, 충전전류 300mA에서 4.2V까지 5시간 충전한 후, 300mA에서 2.7V까지 방전하는 충방전 사이클 시험을 20℃의 분위기에서 실시했다. 한편, 예 2, 6의 이차전지에 대해서는 충전전류 300mA에서 4.0V까지 5시간 충전한 후, 300mA에서 2.7V까지 방전하는 충방전 사이클 시험을 20℃의 분위기에서 실시했다. 각 충방전 사이클 시험에서의 1사이클째의 방전용량(초기용량) 및 300사이클시에서의 용량유지율(상기 초기용량에 대한)을 하기 표 2에 나타낸다.

또한, 예 1, 3~5, 7~12 및 비교예 1~3의 이차전지에 대해서 충전전류 300mA에서 4.2V까지 5시간 충전한 후, 2C에서 2.7V까지 방전했을 때의 방전용량을 측정하고, 2C 방전 레이트에서의 용량유지율(2C에서의 방전용량의 상기 초기 용량에 대한 비율)을 산출하고, 그 결과를 하기 표 2에 병기한다. 한편, 예 2, 6의 이차전지에 대해서는 충전전류 300 mA에서 4.0V까지 5시간 충전한 후, 2C에서 2.7V까지 방전했을 때의 방전용량을 측정하여 2C 방전 레이트에서의 용량 유지율을 산출하고, 그 결과를 하기 표 2에 병기한다.

[표 1]

	접착성 고분자의 종류	용액중의 접착성 고분자의 농도(%)	진공건조의 온도(℃)	음극
예 1	PAN	0.5	80	탄소질 물
예 2	PAN	0.5	80	A1
예 3	PVdF	0.5	40	탄소질 물
예 4	PVdF	0.5	80	탄소질 물
예 5	PVdF	0.5	100	탄소질 물
예 6	PVdF	0.5	80	A1
예 7	PVdF	0.1	80	탄소질 물
예 8	PVdF	1	80	탄소질 물
예 9	PVdF	2.5	80	탄소질 물
예 10	PMMA	0.5	80	탄소질 물
예 11	PVC	0.5	80	탄소질 물
예 12	PEO	0.5	80	탄소질 물
비교예 1	접착성 고분자 없음(비수전해액)			탄소질 물
비교예 2	접착성 고분자 없음(겔 전해질)			탄소질 물
비교예 3	PVdF	3.0	80	탄소질 물

[표 2]

	초기용량(mAh)	300사이클 후 용량유지율(%)	2C 방전레이트 용량유지율(%)
예 1	600	80	75
예 2	550	75	70
예 3	550	75	75
예 4	620	90	85
예 5	600	80	60
예 6	550	75	70
예 7	600	70	90
예 8	600	85	70
예 9	550	70	50
예 10	600	85	70
예 11	500	80	70
예 12	400	80	70
비교예 1	50	0	0
비교예 2	400	70	40
비교예 3	450	30	50

표 1~2로부터 밝혀진 바와 같이, 표면에 접착부가 형성되고, 또한 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되어 있는 전극군을 구비하는 예 1~예 12의 이차전지는 초기용량 및 사이클 수명이 뛰어나고, 특히 2C의 대전류에서의 방전용량을 비교예 1~3의 이차전지에 비해 개선할 수 있는 것을 알 수 있다. 특히, 접착성을 갖는 고분자가 PVdF인 예 4의 이차전지는 상기 고분자가 PAN, PVC 및 PEO인 예 1, 10~12의 이차전지에 비해 초기용량, 사이클 수명 및 대전류 방전특성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

이에 대해서 접착성 고분자를 포함하지 않는 전극군을 구비한 비교예 1의 이차전지는 초기용량, 사이클 수명 및 대전류 방전용량이 예 1~12에 비해 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 한편, 접착성 고분자를 포함하지 않고 비수전해액 대신에 겔 형상 전해질을 사용하는 비교예 2의 이차전지는 2C의 대전류에서의 방전용량이 예 1~8의 이차전지에 비해 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 양극과 세퍼레이터 사이 및 음극과 세퍼레이터 사이에 다공질 접착층이 배치된 전극군을 구비한 비교예 3의 이차전지는 초기용량, 사이클 수명 및 대전류 방전용량이 예 1~12에 비해 낮은 것을 알 수 있다.

### 예 13예 13

#### <양극의 제작>

우선, 리튬코발트 산화물( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ) 분말 91중량%, 아세틸렌블랙 3.5중량%, 그래파이트 3.5중량% 및 에틸렌프로필렌디엔모노머 분말 2중량%와 톨루엔을 가하여 함께 혼합하고, 두께가  $30\mu\text{m}$ 인 알루미늄박으로 이루어진 집전체의 양면에 도포한 후, 프레스함으로써 전극밀도가  $3\text{g}/\text{cm}^2$ 이고, 양극층이 집전체의 양면에 유지된 구조의 양극을 제작했다.

#### <음극의 제작>

탄소질 재료로서  $3000^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 메소페이즈피치계 탄소섬유(섬유직경이  $8\mu\text{m}$ , 평균섬유길이  $20\mu\text{m}$ , 평균면간격( $d_{002}$ )이  $0.3360\text{nm}$ ) 분말 93중량%와, 결합제로서 폴리불화비닐리덴(PVdF) 7중량%를 혼합하고, 이것을 집전체로서의 두께  $15\mu\text{m}$ 의 동박의 양면에 도포, 건조, 프레스함으로써 전극밀도가  $1.3\text{g}/\text{cm}^2$ 이고, 음극층이 집전체의 양면에 담지된 구조의 음극을 제작했다.

상기 양극 및 상기 음극을 두께가  $15\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌제 다공질 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 통하여 나선형상으로 감아 전극군을 제작했다.

다음에, 상기 전극군을 스텐레스제의 바닥을 갖는 원통형상 용기내에 수납했다. 접착성을 갖는 고분자인 폴리불화 비닐리덴(PVdF)를 유기용매인 디메틸포름아미드(비점이 153℃)에 0.1중량% 용해시켰다. 얻어진 용액을 상기 용기내의 전극군에 전지용량 100mAh 당 양이 0.25㎖가 되도록 주입하고, 상기 용액을 상기 전극군의 내부에 침투시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면 전체에 부착시켰다.

다음에, 상기 용기내의 전극군에 80℃에서 진공건조를 12시간 실시함으로써 상기 유기용매를 증발시키고, 양극, 음극 및 세퍼레이터의 공극에 접착성을 갖는 고분자를 유지시킴과 동시에, 상기 전극군의 표면에 다공질 접착부를 형성했다. PVdF의 총량은 전지용량 100mAh 당 0.23mg이었다.

상기 용기내의 전극군에 예 1에서 설명한 것과 동일한 비수전해액을 전지용량 1mA 당 양이 3.8g이 되도록 주입하고, 개구 밀봉 등을 실시함으로써 원통형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

#### 비교예 4

상술한 예 13에서 설명한 것과 동일한 양극 및 상기 음극을 두께가 25 $\mu$ m인 폴리에틸렌제 다공질 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 통하여 나선형상으로 감아 전극군을 제작했다.

다음에, 상기 전극군을 스텐레스제의 바닥을 갖는 원통형 용기내에 수납하고, 예 1에서 설명한 것과 동일한 비수전해액을 전지용량 1Ah 당 양이 3.8g이 되도록 주입하고, 개구 밀봉 등을 실시함으로써 원통형 비수전해액 이차전지를 조립했다.

얻어진 예 13 및 비교예 4의 이차전지에 대해서, 충전전류 800mA에서 4.2V까지 3시간 충전한 후, 800mA에서 2.7V까지 방전하는 충방전 사이클 시험을 20℃의 분위기에서 실시했다. 각 충방전 사이클 시험에서의 1사이클째의 방전용량(초기용량) 및 300사이클에서의 용량 유지율(상기 초기용량에 대한)을 하기 표 3에 나타낸다.

또한, 예 13 및 비교예 4의 이차전지에 대해서 충전전류 800mA에서 4.2V까지 3시간 충전한 후, 2C에서 2.7V까지 방전했을 때의 방전용량을 측정하고, 2C 방전 레이트에서의 용량 유지율(2C에서의 방전용량의 상기 초기용량에 대한 비율)을 산출하고 그 결과를 하기 표 3에 병기한다.

[표 3]

	초기용량(mAh)	300사이클후 용량유지율(%)	2C방전레이트 용량유지율(%)
예 13	1800	95	90
비교예 4	1600	85	80

표 3으로부터 밝혀진 바와 같이, 표면에 접착부가 형성되고 또한 양극, 음극 및 세퍼레이터의 간격에 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되어 있는 전극군을 금속제 용기내에 수납한 예 13의 이차전지는 접착성 고분자를 포함하지 않는 전극군을 구비한 비교예 4의 이차전지에 비해 얇은 세퍼레이터의 사용이 가능해짐과 동시에, 초기용량, 사이클 수명 및 대전류 방전특성이 뛰어난 것을 알 수 있다.

또한, 상술한 실시예의 박형 비수전해액 이차전지에 있어서는 양극, 세퍼레이터 및 음극을 복수장 사용하여 전극군을 구성한 예를 설명했지만, 양극, 세퍼레이터 및 음극을 1장씩 사용하여 전극군을 구성해도 좋다.

또한, 상술한 예 1에서는 양극, 음극 및 세퍼레이터를 세퍼레이터, 양극, 세퍼레이터, 음극의 순서로 적층하고, 가장 바깥 둘레가 세퍼레이터가 되도록 나선형상으로 감아 도 4와 같이 편평형상으로 성형하여 전극군을 제작했지만, 양극, 세퍼레이터, 음극의 순서로 적층하고 접어 구부려 도 5와 같은 전극군을 제작하여, 예 4와 동일한 박형 비수전해액 이차전지를 조립했지만, 예 4보다 전지용량은 10% 정도 감소했지만, 그 밖의 성능은 실시예 4와 동등했다.

또한, 상술한 실시예에서는 금속제의 바닥을 갖는 원통형 용기를 구비한 원통형 비수전해액 이차전지에 적용한 예를 설명했지만, 금속제의 바닥을 갖는 직사각형 통형상 용기를 구비한 각형(角形) 비수전해액 이차전지에도 동일하게 적용할 수 있다.

## 발명의 효과

이상 상술한 바와 같이 본 발명에 의하면 방전용량, 사이클 성능 및 대전류 방전특성이 향상되고, 두께 4mm 이하의 박형 구조로 하는 것이 가능한 비수전해액 이차전지를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명에 의하면 방전용량, 사이클 성능 및 대전류 방전특성의 향상과, 두께 4mm 이하의 박형화를 간단한 방법으로 도모하는 것이 가능한 비수전해액 이차전지의 제조방법을 제공할 수 있다.

## (57) 청구의 범위

### 청구항 1.

양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되고, 공기투과율이 600초/100cm<sup>2</sup> 이하의 다공질 시트를 포함하는 세퍼레이터를 구비한 전극군;

상기 전극군에 함침되는 비수전해액; 및

상기 전극군이 수납되는 외장재를 구비하고,

상기 양극 및 상기 세퍼레이터는 각각의 공극에 유지된 접착성을 갖는 고분자에 의해 접착되고, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터는 각각의 공극에 유지된 접착성을 갖는 고분자에 의해 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 전극군을 둘러싸는 외장재를 또한 구비하고, 상기 외장재는 상기 접착성을 갖는 고분자에 의해 상기 전극군에 접착되어 있는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

### 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 접착성을 갖는 고분자의 총량은 전지용량 100mAh 당 0.2~6mg의 범위이고, 또한 상기 비수전해액의 양은 전지용량 100mAh 당 0.2~0.6g의 범위인 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

### 청구항 4.

양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 끼워 전극군을 제작하는 공정,

접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액을 상기 전극군에 함침시키는 공정,

상기 전극군에 건조를 실시하고 성형하는 공정 및

상기 전극군에 비수전해액을 함침시키는 공정을 구비하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지의 제조방법.

### 청구항 5.

제 4 항에 있어서,

접착성을 갖는 고분자가 용해된 용액의 농도가 0.1중량% 이상 2.5중량% 이하인 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차 전지의 제조방법.

#### 청구항 6.

양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되는 세퍼레이터를 구비한 전극군 및 비수전해액을 구비하고,

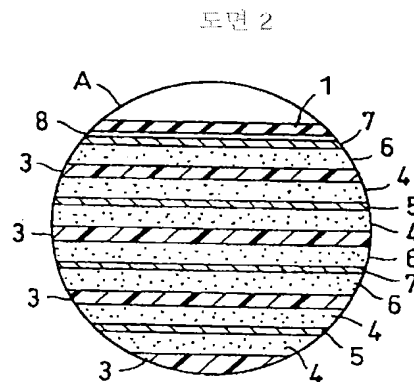
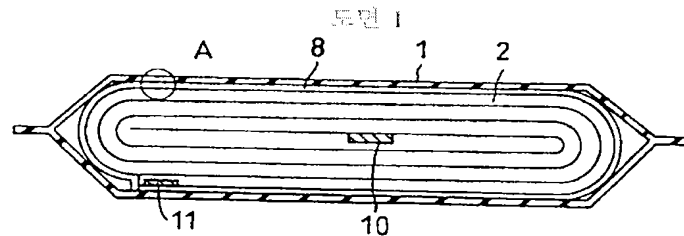
적어도 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터의 공극에는 접착성을 갖는 고분자가 각각 유지되고, 상기 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터는 접착되어 일체화되고, 또한 상기 전극군은 양극, 음극 및 세퍼레이터가 감기거나 또는 접혀 구부러져 이루어지는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

#### 청구항 7.

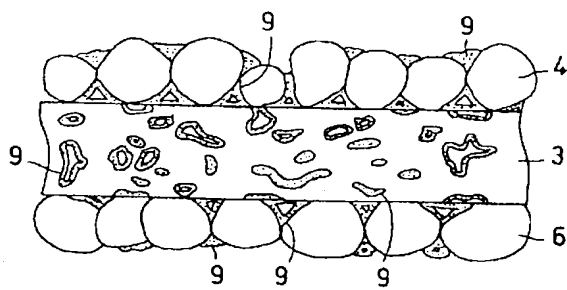
제 6 항에 있어서,

상기 세퍼레이터의 단(端)은 상기 양극 및 음극 각각의 단(端)보다 연장되어 있고, 또한 상기 연장된 부분에는 접착성을 갖는 고분자가 존재하는 것을 특징으로 하는 비수전해액 이차전지.

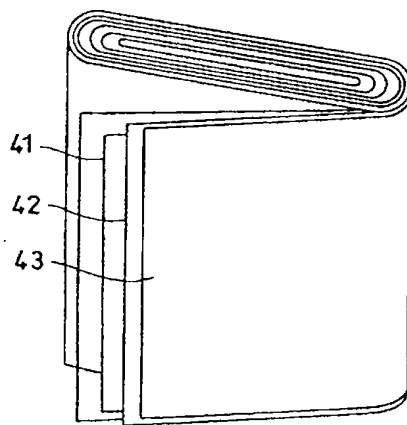
도면



도면 3



도면 4



도면 5

